

**PHOTOPOLYMERIZABLE RESIN COMPOSITION AND CURED MATERIAL**

**Publication number:** JP9052925

**Publication date:** 1997-02-25

**Inventor:** OTSUKI TAKASHI; OKUMURA HIROYA; SHIBATA KOJI

**Applicant:** TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD

**Classification:**

- international: **C08F299/06; C08F290/00; C08G18/56; C08G18/58; C08G18/67; C08G18/72; H05K3/28; C08F299/00; C08F290/00; C08G18/00; H05K3/28; (IPC1-7): C08F299/06; C08F299/06; C08G18/56; C08G18/67; C08G18/72; H05K3/28**

- European:

**Application number:** JP19950227577 19950811

**Priority number(s):** JP19950227577 19950811

**Report a data error here**

**Abstract of JP9052925**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition comprising a specific urethane modified vinyl ester resin and a photopolymerization initiator, having adhesivity to a substrate, pressure cooker resistance, heat resistance and nontack and developing properties, suitable as a solder-resist. **SOLUTION:** A vinyl ester resin obtained by reacting (A) an epoxy compound containing one or more epoxy groups (preferably a bisphenol type epoxy resin, etc.) with (B) an unsaturated-basic acid (preferably acrylic acid) or a mixture of the resin with (C) a carboxylcontaining diol compound (preferably dimethylolbutanoic acid, etc.) is reacted with (D) a polyisocyanate component containing  $\geq 1.5$  isocyanate groups (preferably isophorone diisocyanate) to give a urethane-modified vinyl ester resin. Further this resin or a urethane-modified acid addition vinyl ester resin obtained by reacting the resin with (E) a polybasic acid anhydride (preferably tetrahydrophthalic acid anhydride) is mixed with (F) a photopolymerization initiator.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-52925

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/06	MRX		C 0 8 F 299/06	MRX
	MRT			MRT
C 0 8 G 18/56	NEK		C 0 8 G 18/56	NEK
18/67	NFA		18/67	NFA
18/72	NFF		18/72	NFF
審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-227577

(22)出願日 平成7年(1995)8月11日

(71)出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72)発明者 大槻 敬

神奈川県藤沢市村岡東2丁目26番1号 武

田薬品湘南第一寮内

(72)発明者 奥村 浩也

神奈川県藤沢市川名654-4

(72)発明者 柴田 孝司

神奈川県鎌倉市梶原2丁目27番1号 武田

薬品第1鎌倉荘内

(74)代理人 弁理士 谷 良隆

(54)【発明の名称】 光重合性樹脂組成物および硬化物

(57)【要約】

【課題】従来の希アルカリ現像可能な光重合性樹脂組成物、特にソルダーレジスト組成物は、硬くて耐熱性を有するものは基板への密着性が劣り、可撓性を有するものは耐熱性に乏しく、いずれも実用化に難点があった。

【解決手段】本発明においては、光重合性樹脂として、ビニルエステル樹脂または、さらにそれをカルボキシル基を有するジオール化合物を付加させたものに、ポリイソシアネート成分を反応させて得られるウレタン変性ビニルエステル樹脂を用いることにより、プレッシャークッカー耐性、耐熱性、基板への密着性を兼ね備えた樹脂を得るに至った。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】ウレタン変性ビニルエステル樹脂(A)、または(A)に多塩基酸無水物(B)を付加させて得られるウレタン変性酸付加ビニルエステル樹脂(A')と光重合開始剤(C)を含んでなり、該(A)が1分子中に1.2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物

(D)と不飽和一塩基酸(E)とを反応させて得られるビニルエステル樹脂(F)又は(F)と1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するジオール化合物(G)との混合物と、1分子中に平均1.5個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート成分(H)とを反応させて得られるものである光重合性樹脂組成物。

【請求項2】さらに希釈剤(I)を含有してなる請求項1記載の光重合性樹脂組成物。

【請求項3】エポキシ化合物(D)が1分子中に平均1.2〜4個のエポキシ基を有するものである請求項1または2記載の光重合性樹脂組成物。

【請求項4】ウレタン変性ビニルエステル樹脂(A)の酸価が20〜130である請求項1または2記載の光重合性樹脂組成物。

【請求項5】(A)が(F)または(F)と(G)との混合物中のヒドロキシル基に対するポリイソシアネート成分(H)のイソシアネート基の当量比が0.3〜1.0で反応させて得られるものである請求項1または2記載の光重合性樹脂組成物。

【請求項6】(D)が1分子中に1.5〜2.5個のエポキシ基を有する核体数1のビスフェノール型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1または2記載の光重合性樹脂組成物。

【請求項7】ポリイソシアネート成分(H)がイソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添キシリレンジイソシアネート(H6XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1または2記載の光重合性樹脂組成物。

【請求項8】光重合性樹脂が solderレジスト樹脂組成物である請求項1, 2, 3, 4, 5, 6または7記載の光重合性樹脂組成物。

【請求項9】請求項1または8の光重合性樹脂組成物を硬化させた硬化物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性樹脂組成物、特に solderレジスト樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。本発明の光重合性樹脂組成物は基材との高い密着性及びプレッシャークッカー耐性等を有しており、しかもその組成物は非粘性(タックフリー

性)及び現像性を有しているため、幅広い応用が可能である。

**【0002】**

【従来の技術】従来、solderレジスト組成物としては、エポキシ樹脂系の熱硬化型 solderレジスト組成物が使用されてきたが、近年、プリント配線板の細密化、省エネルギー及び作業性の観点から、希アルカリ現像可能な紫外線硬化型 solderレジスト組成物の使用へと移行してきている。このような希アルカリ現像可能な紫外線硬化型 solderレジスト組成物は、写真法によりパターン形成されるが、スクリーン印刷法に比べて細密性に優れているため、電気、電子部品への応用が広がり、例えば、細密配線を形成する無電解銅メッキによるアディティブ法、あるいはICチップを封止するボールグリッドアレイ法に対する要求が強い。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現状の希アルカリ現像可能な紫外線硬化型 solderレジスト組成物、例えば特公平1-54390に記載されているノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸の反応物と多塩基酸無水物の反応生成物を主体とする solderレジスト組成物の硬化物は、耐熱性に優れている反面、硬化物が硬すぎて熱履歴時に塗膜と基板との間に剥離現象が生じたり、基板上的銅箔が腐蝕するという問題があった。又、このような熱履歴時の塗膜と基板との間の剥離現象を防止するためには、可撓性を有したアルカリ現像型ウレタン(メタ)アクリレートを使用する試み、例えば特開平6-206956で示されているような(a)3官能以上のポリオール化合物と多塩基酸無水物(b)の反応物で、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基と少なくとも2個の水酸基を有する化合物(c)有機ポリイソシアネート(d)水酸基含有(メタ)アクリレート(e)との反応物を使用する方法も知られているが、この方法では、1分子中の両末端にしか二重結合が導入できないため二重結合当量が大きくなり、また架橋密度が小さくなるため、硬化物の耐熱性が劣るという欠点があった。本発明は、こうした実情の下に良好な耐熱性を保持したまま、高温多湿条件下においても使用可能なレジスト皮膜、とりわけ solderレジストとして好適な光重合性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究した結果、ビニルエステル樹脂またはそのビニルエステル樹脂とカルボキシル基を有するジオール化合物との混合物をポリイソシアネート成分によって鎖伸長することにより、現像可能な光重合性樹脂組成物を得、その硬化皮膜が、プレッシャークッカー耐性、半田耐熱性、無電解銅メッキ耐性等を兼ね備えていることを突き止め、その樹脂組成物がレジストインキ、とりわけ solderレジストとして好適なものである

ことを知見し本発明を完成した。すなわち、本発明は、  
 (1) ウレタン変性ビニルエステル樹脂(A)、または  
 (A)に多塩基酸無水物(B)を付加させて得られるウ  
 レタン変性酸付加ビニルエステル樹脂(A')と光重合  
 開始剤(C)を含んでなり、該(A)が1分子中に1.  
 2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(D)と  
 不飽和一塩基酸(E)とを反応させて得られるビニルエ  
 ステル樹脂(F)又は(F)と1分子中に少なくとも1  
 個のカルボキシル基を有するジオール化合物(G)との  
 混合物と、1分子中に平均1.5個以上のイソシアネー  
 トを有するポリイソシアネート成分(H)とを反応させ  
 て得られるものである光重合性樹脂組成物、(2)さら  
 に重合可能な反応性希釈剤(I)を含有してなる前記  
 (1)記載の光重合性樹脂組成物、(3)エポキシ化合  
 物(D)が1分子中に平均1.2~4個のエポキシ基を  
 有するものである前記(1)または(2)記載の光重合  
 性樹脂組成物、(4)ウレタン変性ビニルエステル樹脂  
 (A)の酸価が40~130である前記(1)または  
 (2)記載の光重合性樹脂組成物、(5)(A)が  
 (F)または(F)と(G)との混合物中のヒドロキシ  
 ル基に対するポリイソシアネート成分(H)のイソシア  
 ネート基の当量比が0.3~1.0で反応させて得られる  
 ものである前記(1)または(2)記載の光重合性樹脂  
 組成物、(6)(D)が1分子中に1.5~2.5個のエ  
 ポキシ基を有する核体数1のビスフェノール型エポキシ  
 樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジル  
 エステル型エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂から  
 なる群から選ばれた少なくとも1種である前記(1)ま  
 たは(2)記載の光重合性樹脂組成物、(7)ポリイ  
 シアネート成分(H)がイソホロンジイソシアネート  
 (IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、  
 水添キシリレンジイソシアネート(H6XDI)、  
 テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM  
 XDI)からなる群から選ばれた少なくとも1種である  
 前記(1)または(2)記載の光重合性樹脂組成物、  
 (8)光重合性樹脂がソルダーレジスト樹脂組成物であ  
 る前記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)  
 または(7)記載の光重合性樹脂組成物、(9)前記  
 (1)または(8)の光重合性樹脂組成物を硬化させた  
 硬化物、である。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるウレタン変性  
 ビニルエステル樹脂(A)は、1分子中に平均1.2個  
 以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(D)と不飽  
 和一塩基酸(E)とを反応させて得られたビニルエス  
 テル樹脂(F)または(F)と1分子中に少なくとも1個  
 のカルボキシル基を有するジオール化合物(G)との混  
 合物と、1分子中に平均1.5個以上のイソシアネート  
 を有するポリイソシアネート成分(H)とを反応させる  
 ことにより得ることができる。エポキシ化合物(A)

は、1分子中に平均してエポキシ基を1.2個以上含ん  
 でいればよく、好ましくは1.5~2.5個、さらに好ま  
 しくは1.8~2.2個含んだものが有利に使用できる。  
 かかるエポキシ樹脂の例としては、ビスフェノール型エ  
 ポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリ  
 シジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等  
 を使用することができる。ビスフェノール型エポキシ樹  
 脂の例としては、東都化成(株)製のエポトートYD1  
 28、YD011、YD014、YD017、YD90  
 1、YD904、油化シェルエポキシ(株)製のエピコ  
 ート828、1001、1004、1007、100  
 9、住友化学(株)製のスミエポキシELA128、E  
 SA011、ESA014、ESA017に代表される  
 ビスフェノールA型エポキシ樹脂、東都化成(株)製  
 のエポトートYDF170、YDF2001、油化シェル  
 エポキシ(株)製のエピコート807に代表されるビス  
 フェノールF型エポキシ樹脂、日本化薬(株)製のEB  
 PS-300に代表されるビスフェノールS型エポキシ  
 樹脂、東都化成(株)製のエポトートYDB400、Y  
 DB406、YDB412、油化シェルエポキシ(株)  
 製のエピコート5050、5051、住友化学(株)製  
 のスミエポキシELB240、ELB250に代表され  
 る臭素化エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0006】グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の例と  
 しては、ナガセ化成(株)製のデナコールEX-810  
 に代表されるエチレングリコールジグリシジルエーテ  
 ル、ナガセ化成(株)製のデナコールEX-911に代  
 表されるプロピレングリコールジグリシジルエーテル、  
 ナガセ化成(株)製のデナコールEX-203に代表さ  
 れるヒドロキノンジグリシジルエーテル、エイ・シー・  
 アイ・ジャパン(株)製のヘロキシMK-107に代表  
 されるシクロヘキサンジメタノールジグリシジルエー  
 テル等を挙げることができる。グリシジルエステル型エ  
 ポキシ樹脂の例としては、ナガセ化成(株)製のデナコ  
 ールEX-701に代表されるアジピン酸グリシジルエ  
 ステル、ナガセ化成(株)製のデナコールEX-721に  
 代表されるオルソフタル酸ジグリシジルエステル、ナ  
 ガセ化成(株)製のデナコールEX-711に代表される  
 テレフタル酸ジグリシジルエステル、阪本薬品(株)  
 製のHHPAに代表されるヘキサヒドロフタル酸ジグリ  
 シジルエステル等を挙げることができる。脂環式エポキ  
 シ樹脂の例としては、ダイセル化学工業(株)製のセロ  
 キサイド2021、セロキサイド3000等を挙げること  
 ができる。これらは単独でも二種以上を混合しても使  
 用することができる。本発明に用いるエポキシ樹脂と  
 しては、樹脂中に水酸基含有量の少ない核体数1のビス  
 フェノール型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エ  
 ポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環  
 式エポキシ樹脂が好ましい。次に、不飽和一塩基酸(E)  
 の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、

桂皮酸、および二塩基酸無水物と1分子中に少なくとも1個以上の不飽和基を有するアルコールとの反応物等が挙げられる。上記反応物に用いられる二塩基酸無水物の例としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。不飽和基を有するアルコールの例としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。特にアクリル酸の使用が好ましい。

【0007】エポキシ化合物(D)と不飽和一塩基酸(E)との反応は、エポキシ化合物(D)のエポキシ基に対する不飽和一塩基酸(E)の当量比を0.8~1.2となるように反応させるのが好ましく、特に好ましくは約0.9~1.1である。反応時には、反応触媒を使用するのが効果的であり、例えば、3級アミン、4級アンモニウム塩、ホスフィン類、アンチモン類、有機金属塩等を使用することができる。3級アミンの例としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルベンジルアミン等を挙げることができる。4級アンモニウム塩の例としては、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド等を挙げることができる。ホスフィン類の例としては、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等を挙げることができる。アンチモン類の例としては、トリフェニルアンチモン等を挙げることができる。有機金属塩の例としては、ナフテン酸リチウム、酢酸クロム、オクチル酸クロム、ナフテン酸クロム、ナフテン酸鉄等を挙げることができる。触媒は、反応生成物であるビニルエステル樹脂(F)100重量部に対して0.001~5重量部の割合で加えることができる。

【0008】また、反応の際にゲル化を防ぐ目的で空気を吹き込んだり、重合禁止剤を使用するのが望ましい。重合禁止剤の例としては、ハイドロキノン、p-トルキノン、p-メトキシフェノール、フェノチアジン、トリフェニルアンチモン、塩化銅等が挙げられる。重合禁止剤は、反応生成物であるビニルエステル樹脂(F)100重量部に対して、0.001~2重量部の割合で加えることができる。さらに、反応時の攪拌効率を高めるため、予め希釈剤を反応時に加えておくのが有効である。希釈剤の例としては、メチルエチルケトン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、その他の石油系溶剤(例、イブゾール、出光石油化学(株)製、沸点184.5~207.5℃)等を挙げることができる。上記希釈剤に加え、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリ

スリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート〔東亜合成化学(株)製アニコックスM-233〕、脂肪酸変性ジペンタエリスリトールポリアクリレート(東亜合成化学(株)製アロニックスM-430)、ポリエステルアクリレート、および二塩基酸無水物と1分子中に少なくとも1個以上の不飽和基を有するアルコールとの反応物等に代表される重合可能な反応性化合物を希釈剤として共用することができる。反応温度は、50~160℃で合成可能であり、好ましくは80~120℃である。次に、上記ビニルエステル樹脂(F)又は(F)と1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するジオール化合物(G)の混合物と、1分子中に平均1.5個以上イソシアネートを有するポリイソシアネート成分(H)が反応させられる。

【0009】1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するジオール化合物(G)の例としては、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、ジメチロールカプロン酸等を挙げることができる。特に、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸の使用が好ましい。また、ジオール化合物(G)のビニルエステル樹脂(F)に対する割合は、当量比で1.0以下、特に0.6以下が好ましい。ジオール化合物(G)のビニルエステル樹脂(F)に対する割合が、当量比で1.0より大きい場合には、二重結合当量が大きく、架橋密度が小さくなり、硬化塗膜のはんだ耐熱性、無電解金メッキ耐性等が悪くなる場合がある。また、ポリイソシアネート成分(H)の例としては、例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添キシリレンジイソシアネート(H6XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)、パラフェニレンジイソシアネート(PPDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、トリジンイソシアネート(TODI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、リジンイソシアネート(LDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、シクロヘキシルジイソシアネート(CHPI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)(IPC)等を挙げることができる。現像性及びタックフリー性の観点から、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添キシリレンジイソシアネート(H6XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)の使用が好ましい。またこれらのポリイソシアネート化合物のアロファネート体、ビウレット体、トリマー体なども好ましい例として挙げることができる。

またフェニルイソシアネート、イソシアネートエチルメタクリレート、*m*-イソプロピル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンゾイルイソシアネートなどのモノイソシアネート化合物も、上記ポリイソシアネートと混合して使用することができる。

【0010】ビニルエステル樹脂(F)または(F)とジオール化合物(G)との混合物と、1分子中に平均1.5個以上のイソシアネートを有するポリイソシアネート成分(H)を反応させてウレタン変性ビニルエステル樹脂(A)を得る反応では、ビニルエステル樹脂(F)及び上記ジオール化合物(G)のヒドロキシル基に対するジイソシアネート(H)のイソシアネート基の当量比を0.3~1.0となるようにして反応させるのがよいが、より好ましくは、0.4~0.8である。仕込当量比が0.3より小さい場合には、分子量がそれほど増大しないために、ソルダーレジスト樹脂組成物の非粘着性(タックフリー性)が必ずしもよくない場合があり、また、仕込当量比が1.0より大きい場合には、現像性が低下する場合がある。反応時には反応触媒を使用するのが効果的であり、例えば、3級アミン、有機金属化合物等を使用することができる。3級アミンの例としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチレンジアミン等を挙げることができる。有機金属化合物の例としては、スタナスオクテート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート等を挙げることができる。触媒は反応生成物であるウレタン変性ビニルエステル(A)100重量部に対して、0.001~5重量部の割合で加えることができる。反応温度は30~130℃で合成可能であり、好ましくは50~120℃である。このようにして得られたウレタン変性ビニルエステル樹脂(A)は、そのまま光重合開始剤(C)と配合してもよいが、(A)中に存在する水酸基の一部または全部を多塩基性酸無水物(B)と反応させてウレタン変性酸付加ビニルエステル樹脂(A')として(C)と混合してもよい。このウレタン変性ビニルエステル(A)と反応させる多塩基性酸無水物(B)の例としては、無水マレイン酸、無水こはく酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオン(新日本理化学(株)製のTDA-100)、5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物(大日本インキ(株)製のエピクロンB-4400)等を挙げることができる。特にテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸の使用が好ましい。

【0011】ウレタン変性ビニルエステル樹脂(A)と多塩基性酸無水物(B)との反応は、(A)中のヒドロキ

シル基に対する多塩基性酸無水物(B)の当量比を1以下となるようにして反応させることができる。反応時には反応触媒を使用するのが効果的であり、例えば3級アミン、4級アンモニウム塩等を使用すると、反応時間を大幅に短縮することができる。反応温度は50~160℃で合成可能であり、好ましくは80~120℃である。本反応の120℃での反応時間は通常15分~8時間である。このようにして得られたウレタン変性ビニルエステル樹脂(A)またはウレタン変性酸付加ビニルエステル樹脂(A')の酸価(mg KOH/g)は0~130であるが、好ましくは20~130である。本発明の光重合性樹脂組成物に含まれる(A)または(A')の量は光重合樹脂組成物中10~80重量%が好ましく、特に15~75重量%が好ましい。次に光重合開始剤(C)としては、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、リン系等を使用することができる。アセトフェノン系の例としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール[チバガイギー(株)製 イルガキュア-651]、2-メチル-2-モルフォリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン[チバガイギー(株)製 イルガキュア-907]、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン[チバガイギー(株)製 イルガキュア-369]等を挙げることができる。ベンゾイン系の例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等を挙げることができる。ベンゾフェノン系の例としては、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(モ-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン[日本油脂(株)製 BTTB]等を挙げることができる。チオキサントン系の例としては、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン[日本化薬(株)製 カヤキュアDET-X]等を挙げることができる。リン系の例としては、アシルホスフィンオキサイド[BASF(株)製 ルシチンTPO]等を挙げることができる。また、重合促進のため、3級アミンを併用することができる。3級アミンの例としては、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン等を挙げることができる。

【0012】本発明の光重合性樹脂組成物に含まれる光重合開始剤(C)の量は樹脂組成物中0.5~20重量%が好ましく、特に1~10重量%が好ましい。本発明の光重合性樹脂組成物は、希釈剤(I)を製造時及び或いは製造後に加えることができる。希釈剤としては、たとえばアクリレート類、アクリルアミド類等を使用することができる。アクリレート類の例としては、メチル

(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、*n*-ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、*n*-ステアリル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート〔東亜合成化学(株)製 アロニックスM-233〕、脂肪酸変性ジペンタエリスリトールポリアクリレート〔東亜合成化学(株)製 アロニックスM-430〕、ポリエステルアクリレート、および二塩基酸無水物と1分子中に少なくとも1個以上の不飽和基を有するアルコールとの反応物等の反応性希釈剤を挙げることができる。その他の希釈剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、酢酸エチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、トルエン、キシレン、出光石油化学(株)のイブゾール等の溶剤を挙げることができる。

【0013】希釈剤(I)は、単独または二種以上の混合物として用いることができ、その量は光重合性樹脂組成物に対して、2.5~80重量%が好ましく、特に好ましくは4~70重量%である。本発明の光重合性樹脂組成物には、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート樹脂、オキサゾリン樹脂に代表される種々の熱または光硬化性樹脂を混合して使用することができる。また、これらの樹脂の硬化剤を併用しても差し支えない。これらの樹脂および硬化剤は、光重合性樹脂組成物に対して、1~50重量%使用することができる。さらに、本発明の光重合性樹脂組成物には、重合禁止剤、充填剤、消泡剤、着色剤、レベリング剤等を加えることがで

きる。重合禁止剤の例としては、ハイドロキノノン、*p*-トルキノノン、フェノチアジン、ジケトン類等を挙げることができる。充填剤の例としては、タルク、硫酸バリウム、シリカ等を挙げることができる。消泡剤としてはシリコンオイル等を挙げることができる。着色剤としては、フタロシアニンブルー、ロイコ染料、カーボンブラック、酸化チタン等を挙げることができる。これらの添加剤は、光重合性樹脂組成物に対して、0.001~150重量%使用される。

【0014】本発明の光重合性樹脂組成物は、配合成分を好ましくは前記の割合で配合し、リゾルバー、ロールミル等で均一に攪拌、練肉することにより得られる。本発明の光重合性樹脂組成物をレジストインキとして使用する場合は、例えば以下のような方法で硬化し、硬化物を得ることができる。即ち、プリント配線板に、スクリーン印刷法、スプレー法、カーテンコート法、ロールコート法、ディップコート法、ドクターナイフ法、静電塗装法等の方法により10~200 $\mu$ mの膜厚で本発明の光重合性樹脂組成物を塗布し、塗膜を60~110℃で乾燥させ、有機溶剤を除去する。乾燥後、ネガフィルムを塗膜に直接に接触させ、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を用いて、紫外線を照射(露光)し、未露光部分を1~2%程度の希アルカリ水溶液で洗い流した後、更に諸物性の向上のために、紫外線の照射および/または加熱(例えば、100~200℃で、30~60分間)することによって十分な硬化を行い硬化皮膜を得る。

#### 【0015】

【実施例】以下、実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、合成例中の部はすべて重量部である。

#### 合成例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔東都化成(株)製、YD128、エポキシ当量178〕688部(1.84モル)、アクリル酸265部(3.68モル)、ハイドロキノノン0.1部、カルビトールアセテート596部及び石油系溶剤(イブゾール150、出光石油化学(株)製)398部を仕込み、100℃に加熱し攪拌し、反応混合物を溶解した。次いでジメチルベンジルアミン1.0部を仕込み、空気を吹き込みながら110~120℃で6時間反応させると、酸価が1mg KOH/gとなった。次に、系中の温度を50~60℃に下げ、ジメチロールブタン酸172部(1.16モル)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)446部(2モル)、ジブチルチンジラウレート0.3部を仕込み、50~60℃で6時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、イソシアネートが完全に反応したことを確認した。次にテトラヒドロ無水フタル酸273.6部(1.8モル)を仕込み、110℃で3時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、酸無水物が完全に反応したことを確認し、不揮発

分の酸価が90mg KOH/gで不揮発分65%の光重合性樹脂を得た。

#### 【0016】合成例2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔東都化成(株)製、YD128、エポキシ当量178〕711部(1.9モル)、アクリル酸273.6部(3.8モル)、ハイドロキノン0.1部、カルビトールアセテート585部及び石油系溶剤(イプゾール150、出光石油化学(株)製)390部を仕込み、100℃に加熱し攪拌し、反応混合物を溶解した。次いでジメチルベンジルアミン1.0部を仕込み、空気を吹き込みながら110～120℃で6時間反応させると、酸価が1mg KOH/gとなった。次に、系中の温度を50～60℃に下げ、ジメチロールブタン酸162.8部(1.1モル)、水添キシリレンジイソシアネート(H6XDI)388部(2モル)、ジブチルチンジラウレート0.3部を仕込み、50～60℃で6時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、イソシアネートが完全に反応したことを確認した。ついでテトラヒドロ無水フタル酸275部(1.81モル)を仕込み、110℃で3時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、酸無水物が完全に反応したことを確認し、不揮発分の酸価が90mg KOH/gで不揮発分65%の光重合性樹脂を得た。

#### 【0017】合成例3

脂環式エポキシ樹脂〔ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2021、エポキシ当量134〕552部(2.06モル)、アクリル酸296.6部(4.12モル)、ハイドロキノン0.1部、カルビトールアセテート552部及び石油系溶剤(イプゾール150、出光石油化学(株)製)368部を仕込み、100℃に加熱し攪拌し、反応混合物を溶解した。次いでジメチルベンジルアミン1.0部を仕込み、空気を吹き込みながら110～120℃で6時間反応させると、酸価が1mg KOH/gとなった。次に、反応混合物の温度を50～60℃に下げ、ジメチロールブタン酸139部(0.94モル)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)446部(2モル)、ジブチルチンジラウレート0.3部を仕込み、50～60℃で6時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、イソシアネートが完全に反応したことを確認した。得られた反応混合物にテトラヒドロ無水フタル酸273.6部(1.8モル)を仕込み、110℃で3時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、酸無水物が完全に反応したことを確認し、不揮発分の酸価が90

主剤

合成例1～5で得られた各光重合性樹脂	154	重量部
2-メチル-2-モルフォリノ(4- チオメチルフェニル)プロパン-1-オン (イルガキュア-907、チバガイギー(株)製)	15	重量部
2,4-ジエチルチオキサントン (カヤキュアDETX、日本化薬(株)製)	0.1	重量部

mg KOH/gで不揮発分65%の光重合性樹脂を得た。

#### 【0018】合成例4

脂環式エポキシ樹脂〔ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2021、エポキシ当量134〕568部(2.12モル)、アクリル酸305部(4.24モル)、ハイドロキノン0.1部、カルビトールアセテート538部及び石油系溶剤(イプゾール150、出光石油化学(株)製)358部を仕込み、100℃に加熱し攪拌し、反応混合物を溶解した。次いでジメチルベンジルアミン1.0部を仕込み、空気を吹き込みながら110～120℃で6時間反応させると、酸価が1mg KOH/gとなった。得られた反応混合物の温度を50～60℃に下げ、ジメチロールブタン酸130部(0.88モル)、水添キシリレンジイソシアネート(H6XDI)388部(2モル)、ジブチルチンジラウレート0.3部を仕込み、50～60℃で6時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、イソシアネートが完全に反応したことを確認した。次にテトラヒドロ無水フタル酸272部(1.79モル)を仕込み、110℃で3時間反応させ、赤外吸収スペクトルにより、酸無水物が完全に反応したことを確認し、不揮発分の酸価が90mg KOH/gで不揮発分65%の光重合性樹脂を得た。

#### 合成例5

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(東都化成(株)製、YDCN701、エポキシ当量200)200部(1当量)、アクリル酸72部(1モル)、ハイドロキノン0.1部、カルビトールアセテート117部及び石油系溶剤(イプゾール150、出光石油化学(株)製)78部を仕込み、100℃に加熱し攪拌し、反応混合物を溶解した。次いでジメチルベンジルアミン1.0部を仕込み、空気を吹き込みながら110～120℃で6時間反応させると、酸価が1mg KOH/gとなった。次に、テトラヒドロ無水フタル酸88.2部(0.58モル)を仕込み、110℃で3時間反応させ、固形分の酸価が90mg KOH/gで固形分65%の光重合性樹脂を得た。

#### 【0019】実施例1～4および比較例1

下記処方に従って、レジストインキ樹脂組成物(主剤及び硬化剤)を調整した。なお、実施例1～4では合成例1～4で得られた光重合性樹脂を使用し、比較例1では合成例5で得られた光重合性樹脂を使用した。

#### 【表1】



カルビトールアセテート	8	重量部
ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート (アロニックスM-233 東亜合成化学(株)製)	12	重量部
その他		
シリカ(平均粒径約1 $\mu$ のもの)	60	重量部
アエロジル200(日本アエロジル(株)製)	8	重量部
フタロシアニングリーン(着色剤)	1.4	重量部
ジシアンジアミド(硬化触媒)	1.0	重量部
ジメチルシリコン油		
シリコン系消泡剤(KF-69、信越シリコーン(株)製)	2.0	重量部
タルク	100	重量部
合 計	361.5	重量部

【0020】

【表2】

## 硬化剤

カルビトールアセテート	10	重量部
石油系溶剤		
(イプゾール150、出光石油化学(株)製)	5	重量部
脂肪酸変性ジペンタエリスリトールポリアクリレート (アロニックスM-430、東亜合成化学(株)製)	10	重量部
その他		
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD901、東都化成(株)製)	5	重量部
フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (EPPN201、日本化薬(株)製)	10	重量部
トリグリシジルエーテルイソシアヌレート (TEPIC、日産化学(株)製)	20	重量部
タルク	10	重量部
硫酸バリウム	30	重量部
合 計	100	重量部

上記主剤および硬化剤をリゾルバーでそれぞれ別々に混練した後、混合し調製した。これを厚み1.6mmのプリント基板上に、スクリーン印刷法により、180メッシュのポリエステルスクリーン版を用いて、25 $\mu$ mの厚さになるように、全面に塗布し、塗膜を85℃で40分間乾燥し溶剤を除去した。次いで、レジストパターンを有するネガフィルムを脱気して塗膜に密着させた。この時、硬化前の樹脂組成物について、非粘着性(塗膜の乾燥性)に関して以下の評価を行った。これらの結果は〔表3〕に示した。

非粘着性(塗膜の乾燥性)

塗膜の乾燥性はJIS K-5400に準じて評価した。

○：全くタックが認められない

△：わずかにタックが認められる

×：顕著にタックが認められる。

密着させた塗膜を紫外線照射装置により、露光量350mJ/cm<sup>2</sup>で紫外線を照射した後、30℃において1%の炭酸ナトリウム水溶液で40秒間、2.0kg/cm<sup>2</sup>のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解した。この時、未露光部の現像性およびパターン幅の解像度につ

いて以下の評価を行った。これらの結果は〔表3〕に示した。

【0020】現像性

現像性を拡大鏡(150倍)にて目視判定した。

○：現像時、完全に未露光部分が除去され、現像できた。

×：現像時、少しでも未露光部分が除去されない。

解像度

現像後のソルダーレジスト被膜のパターン幅より求めた。現像後、150℃の熱風乾燥器で40分加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する試験片の密着性、鉛筆硬度、及びプレッシャークッカー耐性について以下の評価を行った。これらの結果は〔表3〕に示した。

密着性

JIS D-0202の試験方法に従って硬化膜に基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープによるピーリングテスト後の剥れの状態を目視判定した。

◎……100/100で全く剥れないもの

○……100/100でクロスカット部が少し剥れたものの

△……50/100～90/100

×……0/100～50/100

鉛筆硬度

J I S K 5400の試験方法に従って1kgの荷重で硬度を測定した。

プレッシャークッカー耐性

試験片を121℃、2気圧、相対湿度100%に保たれた容器(タバイ(株)製、ハフトHAST TPC-412-MD使用)に24時間放置し、外観の変化及び銅箔の変化についての評価を行った。

外観の変化

○:硬化膜に浮き、剥れ、表面白化が見られない。

△:硬化膜の一部に浮き、剥れ、表面白化が見られる。

×:硬化膜の全面に浮き、剥れ、表面白化が見られる。

銅箔の変化

○:銅箔部に全く変色が見られない。

×:銅箔部に変色が見られる。

【0021】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
非粘着性	○	○	○	○	△
現像性	○	○	○	○	○
解像度(μm)	50	50	50	50	60
密着性	◎	◎	◎	◎	○
鉛筆硬度	5H	5H	5H	5H	5H
プレッシャークッカー耐性					
外観の変化	○	○	○	○	○
銅箔の変化	○	○	○	○	×

〔表3〕の評価結果から、明らかなように本発明のレジストインキ樹脂組成物は良好な非粘着性、現像性を有している上、その硬化物は、解像性、密着性及びプレッシャークッカー耐性を有している。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように本発明の光重合性樹脂組成物は、非粘着性(タックフリー性)を有しており、しかもパターンを形成したフィルムを通して選択的に紫外線により露光し、未露光部分を現像することによ

るソルダーレジストパターンの形成において、現像可能であり、得られた硬化物が、解像性、密着性及びプレッシャークッカー耐性を有している。また、本発明の光重合性樹脂組成物は、従来のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂出発のものと比較して、価格的にも安価であり、また、構造を自由に設計できる利点があり、特にレジストインキとしてとりわけソルダーレジストに適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H05K 3/28

識別記号

庁内整理番号

F I

H05K 3/28

技術表示箇所

D